PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(2)

(11)Publication number : 09-029759
(43)Date of publication of application : 04.02.1997

(51)Int.Cl. B29C 39/02
// B29K 75:00
B29K105:04

(21)Application number : 08-199594
(22)Date of filing : 11.07.1996

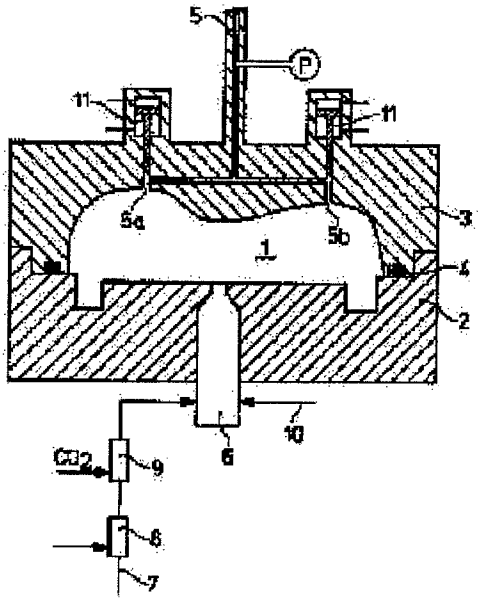
(71)Applicant : MAS FAB HENNECKE GMBH
(72)Inventor : SULZBACH HANS-MICHAEL

(30)Priority

Priority number	Priority date	Priority country
95 19525663	14.07.1995	DE
95 19544456	29.11.1995	DE

(54) PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAM MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polyurethane foam molded product containing finely and uniformly distributed foams by introducing a polyurethane reactive mixture containing a foaming agent into a mold cavity.
SOLUTION: A mold cavity 1 is formed by bottom and top mold half parts 2, 3 and hermetically closed by a seal 4. Air forming foam nuclei and a polyol component dissolving CO2 are supplied to a mixer 6 for forming a polyurethane reactive mixture through a route 7 and isocyanate is supplied to the mixer 6 through a route 10. The mold cavity 1 is filled with about 11% of the partially foamed reactive mixture containing dissolved CO2 from the mixer 6 and, after the supply of the reactive mixture is stopped, the gas pressure in the mold is reduced through a gas route 5 so that the cavity is wholly filled with the reactive mixture. Next, inlet orifices 5a, 5b are closed and, after the reactive mixture is cured, a molded product is taken out of the mold.



(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)**公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号

特開平9－29759

(43)公開日　平成９年(1997)２月４日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｂ２９Ｃ　39/02		7726－4Ｆ	Ｂ２９Ｃ　39/02	
// Ｂ２９Ｋ　75:00				
105:04				

審査請求　未請求　請求項の数１　ＦＤ　（全５頁）

(21)出願番号　特願平8－199594

(22)出願日　平成８年(1996)７月11日

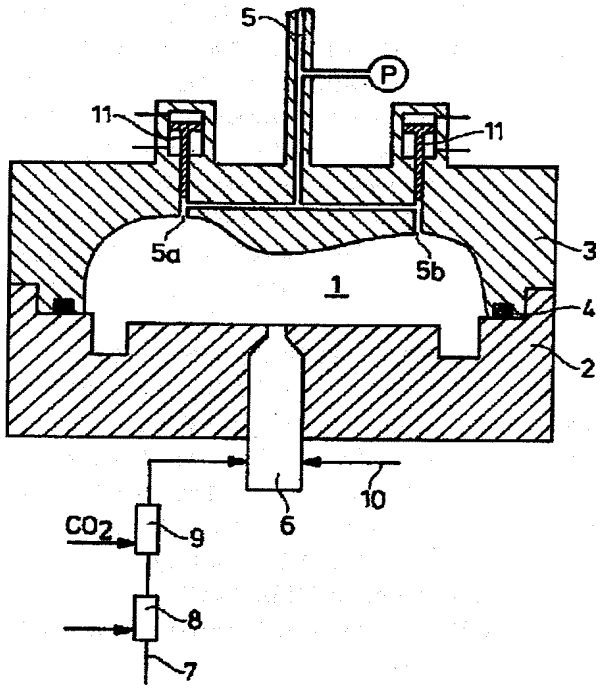
(31)優先権主張番号　１９５２５６６３．８
(32)優先日　1995年７月14日
(33)優先権主張国　ドイツ（ＤＥ）
(31)優先権主張番号　１９５４４４５６．６
(32)優先日　1995年11月29日
(33)優先権主張国　ドイツ（ＤＥ）

(71)出願人　592049380
マシーネンファブリーク・ヘンネツケ・ゲゼルシヤフト・ミツト・ベシユレンクテル・ハフツング
MASCHINENFABRIK HENNECKE GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG
ドイツ連邦共和国デイー5090　レーフエルクーゼン（番地なし）
(74)代理人　弁理士　川原田　一穂　（外１名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリウレタンフォーム成形品の製造方法

(57)【要約】
【課題】　微細かつ均一に分配された気泡を含有するポリウレタンフォーム成形品を製造する。
【解決手段】　加圧下で物理的に溶解された二酸化炭素を発泡剤として使用すると共にポリウレタン反応性混合物の導入に際し金型キャビティ内に圧力を維持して溶解二酸化炭素の完全放出を防止するポリウレタンフォーム成形品の製造方法。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　発泡剤を含有するポリウレタン反応性混合物を金型キャビティに導入することによりポリウレタンフォーム成形品を製造するに際し、発泡剤を含有するポリウレタン反応性混合物を金型キャビティに導入し、反応性混合物を発泡させ、硬化させ、次いで金型キャビティから取出すことによるポリウレタンフォーム成形品の製造方法において、（ａ）二酸化炭素を発泡剤として加圧下にポリウレタン反応性混合物に溶解させ、（ｂ）反応性混合物を閉鎖金型キャビティに導入し、（ｃ）反応性混合物の導入に際し金型キャビティ内のガス圧力を、反応性混合物の完全発泡が防止されるような圧力に維持し、（ｄ）金型キャビティ内のガス圧力を、反応性混合物を（必要に応じさらに）発泡させながら発泡反応混合物が金型キャビティの全体を埋めるまで減少させることを特徴とするポリウレタンフォーム成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明はポリウレタンフォーム成形品の製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】ポリウレタンフォーム成形品は便利には、発泡剤を含有するポリウレタン反応性混合物を金型キャビティに導入すると共に混合物のイソシアネート成分とイソシアネート反応性成分との間の重付加反応の過程で発泡剤を放出させて、反応性混合物を発泡させると共に金型キャビティを埋めることにより製造される。使用する発泡剤はたとえば低分子クロルフルオロカーボン、塩化メチレン、ペンタンなど発熱性重付加反応の過程で反応性混合物の温度上昇に基づき蒸発するような低沸点液であるか、或いは水であって水とイソシアネートとの間の反応により二酸化炭素を化学的に放出する。便利には、発泡剤を重付加反応のためのポリオール成分と混合し、次いでこれをイソシアネートと混合する。重付加反応の反応成分の少なくとも１種に空気を充填し、小気泡の形態で空気により気泡核を形成させ、ここに発泡剤を放出させて均一な気孔構造を生成させることも既に知られている。さらに、発泡剤として二酸化炭素を使用することも提案されている。二酸化炭素は加圧下でポリウレタン反応性混合物に物理的に溶解する。これは、周囲温度での膨脹に際しポリウレタン反応性混合物がほぼ瞬間的に発泡して溶解CO_2を放出することにより、未発泡反応性混合物と比較して実質的に減少した流動性を有すると共に金型内でフォーム気泡を破壊することによりフォーム欠陥を形成せずには分配しえない泡を発生するという問題をもたらす。さらに、この種の「硬い」泡が開放金型または閉鎖金型に満たされると空気もしくは発泡剤が包蔵されて、得られるフォーム成形品は硬化後に大きいボイドを含有する。

2

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、微細かつ均一に分配された気泡を含有するポリウレタンフォーム成形品を製造することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、閉鎖金型を溶解CO_2を含有する反応性混合物で満たし、この充填過程に際し金型内に存在する圧力を溶解CO_2の多くとも１部分が放出されるようにする。圧力は、反応性混合物が充填過程に際し空気取込なしに金型内で分配するのに充分な流動性を保持するよう選択される。本発明は発泡剤を含有するポリウレタン反応性混合物を金型キャビティに導入することによるポリウレタンフォーム成形品の製造方法を提供し、この方法は（ａ）二酸化炭素を発泡剤として加圧下にポリウレタン反応性混合物に溶解させ、（ｂ）反応性混合物を閉鎖金型キャビティに導入し、（ｃ）反応性混合物の導入に際し、金型キャビティ内のガス圧力を、反応性混合物の完全発泡が防止されるような圧力に維持し、（ｄ）金型キャビティ内のガス圧力を、反応性混合物を（必要に応じさらに）発泡させながら発泡反応混合物が金型キャビティの全体を埋めるまで減少させることを特徴とする。

【０００５】

【発明の実施の形態】工程（ｃ）において、圧力は多くとも部分的にのみ発泡が生ずるよう維持される。反応性混合物は、好ましくは清浄ラムを備えた注入操作に適する高圧の向流射出混合ヘッドを用いて作成される［たとえばベッカー／ブラウン：クンストストッフ・ハンドブーフ（プラスチック・ハンドブック）、第７巻、第１７８～１８２頁（１９９３）参照］。好ましくは二酸化炭素は、ポリオール成分をイソシアネート成分と混合してポリウレタン反応性混合物を生成させる前にポリオール成分に溶解させる。好ましくは、溶解二酸化炭素の量は反応性混合物に対し０．５～７重量％とすることができ、これは溶解二酸化炭素につき１～２５バールの飽和蒸気圧に相当する。溶解したCO_2の量に応じ、得られるフォーム成形品は溶解CO_2を唯一の発泡剤として使用する場合は２５～３５０ｋｇ／m^3の密度を有する。反応性混合物の流動性における顕著な低下、すなわち金型内の分配には好ましくない硬さの増大は、フォーム気泡が相互接触する寸法を顕著に越える場合、すなわち非球形状になると観察される。

【０００６】したがって好ましくは反応性混合物を導入する際の内部金型圧力は、初期溶解CO_2の全量における飽和蒸気圧の少なくとも５０％である。特に好ましくは内部金型圧力は飽和蒸気圧の７０～９０％であって、溶解CO_2の約１０～３０％が導入に際し既に放出されるようにする。金型キャビティ内に均一分配するには導入する容積をできるだけ大にするのが特に有利であり、ただし流動性は充分とする。他方、簡単な設計の金型の

場合、特に金型キャビティの底部側が扁平かつ水平である場合は、反応性混合物を全く未発泡ののまま導入しても不利でなく、すなわち初期溶解CO_2の飽和濃度を越える内部金型圧力にて金型中に導入することができる。フォーム成形品につき所定量の反応性混合物を金型中に導入する場合は、内部金型圧力を発泡反応混合物が金型の全体を埋めるまで（必要に応じ使用した他の発泡剤の放出後に）低下させる。圧力低下の速度を制御することにより、フォームで発生する剪断力が流動性を越えないようフォームの上昇速度を調節することができる。反応性混合物の所定量全部が金型キャビティに存在する圧力に抗し最初に金型中へ充填されると共に金型キャビティ内の圧力がその時点で減少し或いは充填過程の終了直前に減少するので、均一な気孔構造のフォーム成形品を製造することができる。

【０００７】他の好適具体例においては、金型キャビティを膜の手段によりガス圧力が維持されるチャンバと反応性混合物を満たすチャンバとに分割する。膜は金型が閉鎖される前に金型分離平面（ｍｏｌｄ　ｐａｒｔｉｎｇ　ｐｌａｎｅ）に配置される。次いでガス圧力を膜により形成された金型キャビティの各部分の１つに加えて、膜が金型キャビティの他の部分の輪郭に当接するようにする。次いでポリウレタン反応性混合物をガス圧力に対し膜の反対側にて導入する。所定量の反応性混合物を導入した後、膜の他方の側におけるガス圧力を低下させ、膜を反応性混合物が発泡する際に金型キャビティの他方の側まで押圧する。本発明によるこの好適具体例の１変法においては、膜をポリウレタン反応性混合物では濡らしえないプラスチック（特にポリエチレンもしくはポリテトラフルオロエチレン）で作成して、フォーム成形品が硬化すると共に金型から放出された後に膜をフォーム成形品から分離しうるようにする。他の変法においては、膜を反応性混合物では濡らしえずにポリウレタンに付着する材料で作成することができ、特に必要に応じ含浸させた織布またはＰＶＣもしくはポリプロピレンとすることができ、膜はフォーム成形品の表面にラミネートとして残留する。

【０００８】他の好適具体例において、金型キャビティの輪郭は、反応性混合物の導入に際し金型キャビティ中へ圧入しうる可動部材を有する。この輪郭を有するこれら可動部材は、反応性混合物の導入に際し金型キャビティの容積を減少させる。特に好ましくは可動輪郭部材は流入反応性混合物を絞るよう設計され、すなわち反応性混合物の流動断面積を金型キャビティに流入した直後に減少させて、導入オリフィスからずっと離れた金型キャビティの各部分に反応性混合物を急速に分配させる。金型キャビティが膜の手段によりガス圧チャンバと充填キャビティとに分割される場合は、好ましくは少なくとも可動部材を充填オリフィスに対するガス圧チャンバの反対側に配置する。金型キャビティの複雑性に基づきキャビティが反応性混合物で満たされる前に膜が金型キャビティの輪郭に不可逆的変形なしには当接しない場合、充填キャビティの側に他の可動輪郭部材を設けることもできる。

【０００９】

【実施例】以下、添付図面を参照して実施例により本発明をさらに説明する。図１は金型キャビティ１を示し、これは底部および頂部の金型半部２および３により形成されると共にシール４によって気密に閉鎖される。たとえば６バールのガス圧力がガス供給経路５により金型キャビティ１内に発生する。気泡核を形成する空気を溶解させ（８）かつたとえば３．５重量％のCO_2を溶解させるポリオール成分を、経路７を介してポリウレタン反応性混合物を作成するためのミキサー６に供給する。ポリオール１００重量部当たり５０重量部のイソシアネートも経路１０を介して供給する。金型キャビティ１が部分発泡した溶解二酸化炭素を含有する反応性混合物によりミキサー６から約１１％充填たされた後、反応性混合物の供給を停止し、ガス経路５を介して金型キャビティ内のガス圧力を反応性混合物が金型キャビティの全体を満たすよう発泡するまで減少させる。次いでガス供給経路５からの金型キャビティ１中への入口オリフィス５ａおよび５ｂを閉鎖し、これはたとえば液圧変位ピストン１１により示される。反応性混合物が硬化した後、金型を開口して成形品を取出す。フォームの密度は９２ｋｇ／m^3である。ポリオール成分のCO_2含有量が８重量％まで上昇すると共に反応性混合物が１４バールの内部金型圧力にて金型に充填されれは（膨脹前に９％充填）、３８ｋｇ／m^3のフォーム密度が得られる。３．５重量％のCO_2と２重量％のH_2Oとを含有するポリオール成分を使用すると共に反応性混合物を６バールの内部金型圧力にて金型に満たせば（膨脹前に４．５％充填）、ほぼ同じ密度のフォームが得られる。

【００１０】図２による本発明の実施例においては、金型キャビティを膜２０によりガス圧キャビティ１ａとポリウレタン反応性混合物のための充填室１ｂとに分割する。反応性混合物をミキサー６から導入する前、ガス圧力をガス室１ａに加えて膜２０が金型の底半部２の輪郭に当接するようにする。減圧経路１２を必要に応じ設けて、ガス残留物を充填キャビティ１ｂから除去することもできる。反応性混合物を充填室１ｂに導入して、膜２０を変位させる。ガス経路５を介しガス室１ａ内のガス圧力を、充填室１ｂにおける反応性混合物の発泡に基づき膜２０が金型の頂半部３の輪郭に当接するまで減少させる。図３は図２による装置を示すが、金型キャビティを分割する膜２０と輪郭部材３１および４１とを備える。金型キャビティ１ａ中へ移動させうる輪郭部材３１をミキサー６の充填オリフィスとは反対側に位置せしめて、流入反応性混合物を絞ることにより反応性混合物の急速な横方向分配を行うよう作用させる。充填が終了し

5

た後、輪郭部材をたとえば液圧装置もしくは空気圧装置３２により後退させて、破線で示したように製造すべき成形品の輪郭３３を形成する。反応性混合物を金型キャビティ１ｂに充填する前に、例として示した可動輪郭部材４１を破線４４で示したように金型キャビティ中へできるだけ圧入して、膜２０を不可逆的変形なしに位置せしめうるようにする。膜２０がキャビティ１ｂの輪郭から分離する際、輪郭部材４１を図示した位置まで後退させることができる。

【００１１】以上、例示の目的で本発明を詳細に説明したが、この詳細は単に例示の目的に過ぎず、本発明の思想および範囲を逸脱することなく各種の変更をなしうることが当業者には了解されよう。

【００１２】以下、本発明の実施態様を要約すれば次の通りである：

１．　発泡剤を含有するポリウレタン反応性混合物を金型キャビティに導入することによりポリウレタンフォーム成形品を製造するに際し、発泡剤を含有するポリウレタン反応性混合物を金型キャビティに導入し、反応性混合物を発泡させ、硬化させ、次いで金型キャビティから取出すことによるポリウレタンフォーム成形品の製造方法において、（ａ）二酸化炭素を発泡剤として加圧下にポリウレタン反応性混合物に溶解させ、（ｂ）反応性混合物を閉鎖金型キャビティに導入し、（ｃ）反応性混合物の導入に際し金型キャビティ内のガス圧力を、反応性混合物の完全発泡が防止されるような圧力に維持し、（ｄ）金型キャビティ内のガス圧力を、反応性混合物を（必要に応じさらに）発泡させながら発泡反応混合物が金型キャビティの全体を埋めるまで減少させることを特徴とするポリウレタンフォーム成形品の製造方法。

【００１３】２．　金型キャビティを可撓性膜により金型分割平面にて第１および第２部分に分割し、ガス圧力

6

を金型キャビティの第１部分に加えて膜を金型キャビティの第２部分の輪郭に当接させ、反応性混合物を金型キャビティの第２部分に導入すると共に、金型キャビティの第１部分におけるガス圧力を膜が反応混合物の発泡により金型キャビティの第１部分の輪郭に当接するまで減少させる上記第１項に記載の方法。

３．　反応性混合物が０．５～７重量％の溶解CO_2を含有する上記第１項に記載の方法。

４．　充填工程の際の内部金型圧力が、最初に反応性混合物に溶解された二酸化炭素の飽和蒸気圧の少なくとも５０％である上記第１項に記載の方法。

５．　反応性混合物が、溶解CO_2を放出するための気泡核として微細な空気気泡を含有する上記第１項に記載の方法。

６．　金型キャビティが、反応性混合物のための入口オリフィスの反対側にあって入口オリフィスの方向に移動しうる少なくとも１個の輪郭部材を備え、この輪郭部材が反応性混合物の導入に際し入口オリフィスの方向へ移動して金型キャビティ内における反応性混合物の急速な横方向分配を行う上記第１項に記載の方法。

７．　反応混合物を高圧の向流射出混合ヘッドで作成し、混合ヘッドに供給する各成分の少なくとも１種が加圧下で溶解させたCO_2を含有する上記第１項に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明による各種の実施例を示す断面図。

【図２】　本発明による各種の実施例を示す断面図。

【図３】　本発明による各種の実施例を示す断面図。

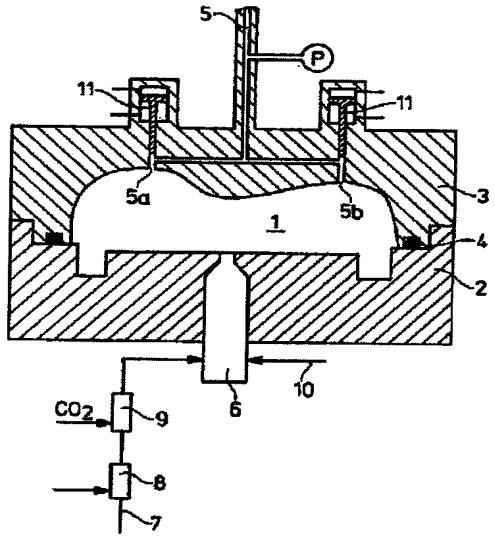
【符号の説明】

１　　金型キャビティ

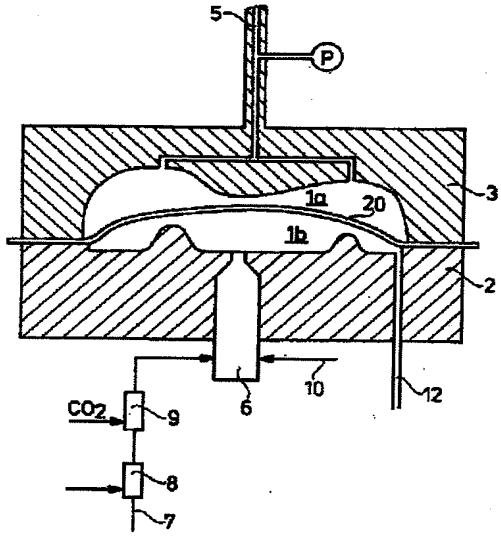
２、３　　金型半部

４　　シール

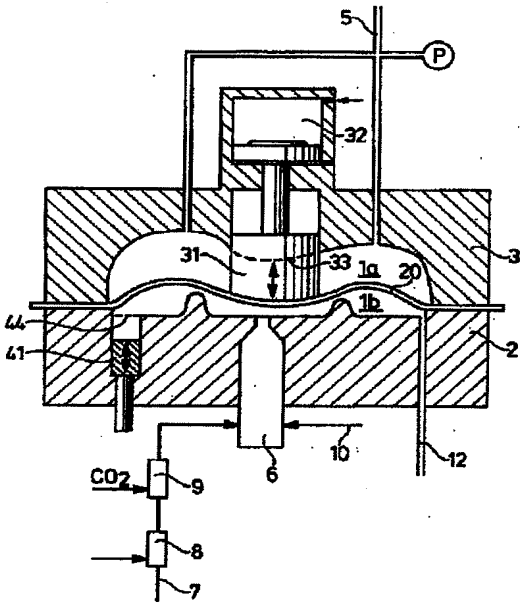
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　ハンスーミヒヤエル・ズルツバツハ
ドイツ連邦共和国デイー53639　ケニヒス
ヴインター、ヘルマンーレンスーシユトラ
ーセ　12